

**ÜBER DIE GERBSTOFFE
IN DER REBE UND IM WEIN**

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
FRANKFURT AM MAIN

VORGELEGT VON
GUNTER KRIEGER
AUS ALTENA/WESTF.

IM FEBRUAR 1951

Referent: Prof. Dr. Dr. W. Diemair

Koreferent: Prof. Dr. C. Montfort

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1951

Promotionsdatum

5. Okt. 1951



Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt am Main.

Über eine Methode der Gerbstoffbestimmung in der Rebe und im Wein. I.

Von
W. DIEMAIR, H. JANECKE und G. KRIEGER.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 26. Mai 1951.)

Wohl kein Stoff der verschiedenen Inhaltsbestandteile der Rebe und des Weines hat der Forschung so viel Anreiz zur Bearbeitung gegeben, aber auch so viele Schwierigkeiten bereitet, wie der Gerbstoff. Den wesentlichsten Anstoß zu den heute in ihrer Fülle kaum mehr zu übersehenden Arbeiten gaben die grundlegenden Versuche von J. LÖWENTHAL und C. NEUBAUER¹. Ihre Arbeitsmethode wurde später von W. FRESENIUS und L. GRÜNHUT² abgeändert und zu einer amtlichen Arbeitsvorschrift ausgebaut. Sie beruht im wesentlichen darauf, mittels Permanganatlösung zunächst die Gesamtmenge aller oxydierbaren Stoffe einschließlich dem Gerbstoff und Farbstoff zu bestimmen. Dann wird in gleich großer Menge dem Wein Gerbstoff und Farbstoff mittels Kohle entzogen und nun nach derselben Weise mit Permanganat die Summe der jetzt noch vorhandenen oxydierbaren Stoffe bestimmt. Diesem Verfahren gingen die Untersuchungen von S. BRAEMER³ und diejenigen von J. LABORDE⁴ voraus, die Phosphorwolframsäure und Formaldehydsalzsäure zum Nachweis von Traubengerbstoff benutzten. Aus der Vielzahl der Nachweismethoden sind diejenigen der Fällung mit Bromwasser⁵, Bleisalz, Phenylhydrazin zu erwähnen, die auch zur mengenmäßigen Bestimmung herangezogen wurden. W. PEYER⁶ hat die W. J. SCHULTESCHE⁷ Methode angezogen, die auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Gerbstoffe in Wasser, Äther und Alkohol beruht. Die biologische Agglutinations-

methode von R. KOBERT⁸ soll hier auch Erwähnung finden, obwohl sie keine weinanalytische Bedeutung hat. Die griechischen⁹ und die österreichischen¹⁰ amtlichen Methoden unterscheiden sich dadurch, daß nach der einen Vorschrift die Fällung mit einer ammoniakalischen Zinkacetatlösung erfolgt, das anfallende Zinktannat in Schwefelsäure gelöst und das Tannin mit Permanganat bestimmt wird; nach der anderen Vorschrift wird der Gerbstoff nach Fällung mit Kupferacetat und Filtration mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, zu Kupferoxyd geglüht und nach der Beziehung $1 \text{ g CuO} = 1,306 \text{ g Gerbstoff}$ berechnet. Nach dem Schweizer Lebensmittelbuch erfolgt die titrimetrische Bestimmung des Kupfergerbstoffniederschlags nach G. BONIFAZI und B. CAPT¹¹ mit Jod. Auch gewichtsanalytische Bestimmungen des Ferritannats oder Zinktannats¹² und colorimetrische Verfahren¹³ wurden ebenso vorgeschlagen wie die elektrometrische Titration der Ellagsäure¹⁴. S. KRISHNA und M. RAHN¹⁵ fällen die Gerbsäure in saurer Lösung mit überschüssigem Titantrichlorid und titrieren den Überschuß des Fällungsmittels mit Eisenalaun zurück, während C. ASTRUC-CASTEL¹⁶ die Gesamtreduktion mit FEHLINGScher Lösung ermitteln, den Gerbstoff mit Permanganat oxydieren, mit Bleiessig klären und dann die Reduktionskraft des Filtrats feststellen. Zum Vergleich dient die Reduktionswirkung einer reinen Tanninlösung bekannten Gehalts. In ähnlicher Weise wird in USA der Reduktionswert des Weins vor und nach der Behandlung mit Kohle mit Permanganat oder colorimetrisch mit Natriumwolframat und Phosphormolybdänsäure bestimmt, wobei ebenfalls eine frisch bereitete Tanninlösung als Testsubstanz dient (Jahrestagung des A. O. A. C. 1946 in Washington).

Die Fülle an analytischen Arbeiten sagt aber nichts über den im Wein bzw. in der Rebe vorkommenden Gerbstoff aus, der sich grundsätzlich von Tannin unterscheiden soll. Außerdem wird bei allen Methoden neben dem Gerbstoff immer der Farbstoff mit erfaßt. Auf die Möglichkeit der Bildung von Gerbstoff und Farbstoff (worüber einmal an anderer Stelle berichtet werden soll), sowie auf das gemeinsame Schicksal dieser miteinander verwandten Substanzen wollen wir hier nicht eingehen. Auf die Einteilung der verschiedenen Gerbstoffarten nach K. FREUDENBERG¹⁷ sei hingewiesen.

Es war nun das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine geeignete Nachweis- und Bestimmungsmethode für Gerbstoff in der Rebe und im Wein festzulegen, die die bekannten Fehlermöglichkeiten und Unstimmigkeiten der amtlichen Methode ausschaltet und sich durch eine raschere Durchführbarkeit und bessere Reproduzierbarkeit der Werte auszeichnet.

Experimenteller Teil.

Nach P. MENAUL¹⁸ kann der Gerbstoff mit Bleiacetat ausgefällt und aus dem abzentrifugierten Niederschlag mit Schwefelsäure gelöst werden.

In Lösung reagiert der Gerbstoff mit Natriumwolframat mit blauer Farbe ($W^{VI} \rightarrow W^V$), die colorimetrisch ausgewertet werden kann. Das Natriumwolframatreagens wird durch Auflösen von 100 g Natriumwolframat mit 30 g reiner Arsensäure, unter Zusatz von 50 ml konzentrierter Salzsäure und 300 ml Wasser durch 2ständiges Erhitzen am Rückflußkühler hergestellt und die Lösung nach dem Abkühlenlassen auf 1000 ml in einem Meßkolben aufgefüllt. Überträgt man diese Methode, die zur Bestimmung von Gerbstoffen in Hirse und in Zuckerrohr mit Erfolg angewandt

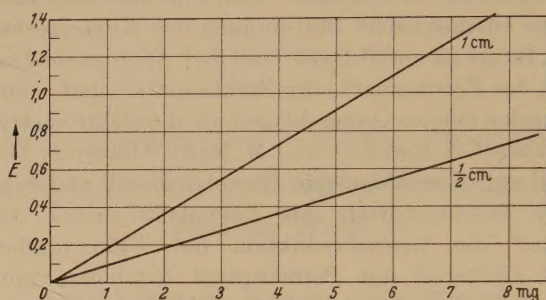


Abb. 1. Weingerbstoff Eichkurve, PULFRICH-Photometer S 66.

wurde, auf Wein oder Most oder auf Auszüge aus Reben und Stengel, dann fällt auf, daß beim Behandeln des Bleiniederschlages in der beschriebenen Weise vielfach eine kolloidale Trübung entsteht, die durch die Filter geht. Eine Reihe orientierender Versuche mit anderen Säuren führte zu der Beobachtung, daß der Niederschlag sich gut in 12,5% iger Phosphorsäure löst und sich die Zugabe eines Überschusses von Phosphationen gut bewährt. Auf diese Weise wird eine Gerbstofflösung erhalten, die mit dem Wolframatreagens einen klaren blauen Farbton liefert.

Arbeitsweise: 10 ml Wein werden mit 2 ml einer 1%igen Gelatinelösung und 10 ml Bleiessig versetzt. Nach kräftigem Umschütteln zentrifugiert man den entstandenen Niederschlag ab (10–15 min lang bei 2–3000 U/min). Der Niederschlag wird mit 3 ml einer 12,5%igen Phosphorsäurelösung und 20–30 ml Wasser unter kräftigem Umrühren aufgenommen. Zu dieser Lösung wird dann noch 1 ml einer 10%igen Natriumphosphatlösung gegeben, umgeschüttelt und hierauf filtriert. Eine etwaige schmutzige Trübung des Filtrates läßt sich leicht durch Zugabe von 0,5–1,0 g Kieselgur und nachträgliches Filtrieren beseitigen. Das klare Filtrat wird in einem 100 ml-Meßkölbchen mit 2 ml Natriumwolframatreagens und 10 ml einer 20%igen Natriumcarbonatlösung versetzt, zur Marke aufgefüllt und der entstandene blaue Farbton im Stufenphotometer gemessen (Filter S 66, Küvette 1 cm). Der durch die Reduktion des W^{VI} zu W^V durch Bildung einer Komplexverbindung auftretende blaue Farbton, dessen Intensitätsmaximum nach 30–45 min erreicht ist, ist über mehrere Stunden hinweg haltbar. Die Extinktion der Farblösung folgt dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz und aus der Eichkurve läßt sich durch Multiplikation mit 100 der Gerbstoffgehalt in Milligramm pro 1000 ml errechnen.

Aus den folgenden graphischen Darstellungen (Abb. 1) geht hervor, daß die Reaktionslösung dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz gehorcht und daß an Hand der Eichkurve der Gerbstoffgehalt mengenmäßig ermittelt werden kann. Die Vergleichskurve wurde mit einer Lösung von Wein-gerbstoff, der nach der unten angegebenen Weise hergestellt wurde, aufgestellt. Die Kurvenbilder mit reinem Tannin (J. R. GEIGY, Basel) und

Tabelle 1. *Extinktion der Farblösung.*

	Monzener Kätzchen	Piesporter 1948	Kestener Herrenberg 1948	Monzener- Paulinsberg 1948	Deutscher Tafelrotwein
5 Min.	0,26	0,26	0,34	0,35	0,70
10 „	0,28	0,27	0,35	0,37	0,75
15 „	0,29	0,28	0,36	0,39	0,80
20 „	0,30	0,29	0,37	0,41	0,84
25 „	0,30	0,30	0,37	0,43	0,88
30 „	0,30	0,30	0,37	0,43	0,88
35 „	0,31	0,31	0,38	0,43	0,89
45 „	0,33	0,33	0,39	0,41	0,90
60 „	0,31	0,28	0,34	0,34	0,87
90 „	0,29	0,27	0,34	0,33	0,81

Tabelle 2. *Extinktion der Farblösung.*

	Beeren	Stengel	Blätter	Stengel
	Alkohol-Äther-Extrakt		Wasser-Extrakte	
5 Min.	0,73	0,22	0,46	0,13
10 „	0,74	0,23	0,47	0,13
15 „	0,77	0,25	0,48	0,14
20 „	0,78	0,26	0,50	0,14
25 „	0,80	0,27	0,52	0,15
30 „	0,81	0,27	0,53	0,16
35 „	0,78	0,29	0,54	0,16
40 „	0,79	0,30	0,54	0,17
45 „	0,80	0,30	0,53	0,18
50 „	0,79	0,28	0,52	0,16
55 „	0,79	0,27	0,52	0,16
60 „	0,79	0,27	0,52	0,16
90 „	0,78	0,26	0,52	0,15

reiner Gerbsäure (E. MERCK) zeigen einen etwas anderen Verlauf. Die Abhängigkeit des Maximums der Farbtintensität von der Zeitdauer der Einwirkung geht aus der Übersichtstabelle (Tab. 1) hervor, die in der Extinktion verschiedener Weine festgehalten ist.

Dasselbe gilt auch für die Extinktion von Gerbstofflösungen, die aus Beeren, Stengeln und Blättern gewonnen werden (Tab. 2).

Zum Vergleich der aufgeführten Arbeitsmethode mit dem amtlichen Verfahren von LÖWENTHAL-NEUBAUER wurde eine größere Anzahl von

Weinen auf ihren Gerbstoffgehalt geprüft; die Werte sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Dabei fällt auf, daß die Werte nach LÖWENTHAL-NEUBAUER durchschnittlich höher liegen als die photometrisch bestimmten, was auf eine Störung durch die nicht entfernten Begleit-substanzen zurückgeführt werden muß.

Tabelle 3. Gerbstoffgehalt verschiedener Weine. (mg/1000 ml.)

	LÖWENTHAL-NEUBAUER	Eigene Methode
Rheinessen 1948	177,0	100,0
Gaubickelheimer 1949	169,0	90,0
Wallertheimer 1949	560,0	315,0
Brennwein	557,0	278,0
Äpfelwein	1016,0	475,0
Rheinessen 1948	335,0	180,0
Rheinessen 1948	178,0	95,0
Lacrimae Christi	501,0	310,0
Alkoholfreier Traubensaft	305,0	189,0
Schweizer Weißwein	484,0	325,0
Schweizer Weißwein	409,0	245,0
Winkeler Rheinpflicht 1948.	312,0	220,0
St. Martinstaler Schloßberg	286,0	190,0
Martinstaler Gersberg	315,0	205,0
Martinstaler Hohlweg	355,0	200,0
Erbacher Kränzchen 1949	365,0	210,0
Hattenheimer Pflänzer 1949	312,0	170,0
Chianti Bertolli	1380,0	1090,0
Vino Vesuvio extra	1216,0	940,0
Chianti 1948	1086,0	895,0
Chianti 1948	1230,0	980,0
Portwein (rot).	553,0	360,0
Wermutwein (rötlich)	607,0	365,0
Vermouth amaro	1016,0	868,0

Charakterisierung des Gerbstoffes. Extrahiert man die Blätter und Stengel der Rebe mit Äther und Alkohol (1 : 3) oder mit Wasser einige Tage unter ständigem Umschütteln, so hinterbleibt nach der schonenden Entfernung des Chlorophylls und des Lösungsmittels ein Rückstand, der nach dem Trocknen ein bräunliches Pulver mit großer Hygroskopizität darstellt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 108° C; (Acid. tannicum (E. MERCK) S. P. 114° C) und (Acid. tannicum (I. R. GEIGY) S. P. 168° C). Der Wassergehalt bewegt sich um 3,4—3,6 %, die Asche beträgt 0,4 %.

Die Reaktion einer daraus hergestellten Lösung mit Bromwasser ist positiv. Eisensalze rufen mit einer kleinen Menge der Lösung eine Grünfärbung hervor. Der Ausfall beider Reaktionen deutet auf die Anwesenheit eines Katechingerstoffes hin. Acid. tannicum (E. MERCK und J. R. GEIGY) reagierten als Pyrogallolgerbstoff auf Eisensalze mit blauer Farbe, während der Weingerbstoff grün anspricht.

Außer diesen Reaktionen, die schon einen Rückschluß auf die chemische Beschaffenheit des Weingerbstoffs zulassen, wurden noch die in der folgenden Tab. 4 angegebenen durchgeführt.

Tabelle 4.

Nachweisreaktionen zur Charakterisierung der Gerbstoffe der Blätter und Stengel.

Inhaltsbestandteil	Reaktion
Resorcin	positiv
Brenzkatechin . . .	positiv
Pyrogallol	negativ
Phloroglucin	negativ

Das *Pyrogallol* wurde mit Ammoniumpikrat bzw. mit Formalin-Salzsäure nachgewiesen. Die Reaktion auf *Gallussäure* mit Kaliumferricyanid und Ammoniak (dunkelrote Färbung) verlief negativ. Auf *Phloroglucin* wurde mit Vanillin-Salzsäure nach W. DIEMAIR und H. SCHRÖDER¹⁹ geprüft. Beim Zusatz von Eisenchlorid und Natriumbicarbonat trat ein roter Farbton (*Brenzkatechin*) auf. Die Prüfung auf *Resorcin* mit Chloroform und Kaliumhydroxyd (Rotfärbung) fiel positiv aus.

Der Rückstand der Kalischmelze ergab mit Eisenchlorid nur eine schwache grüne Färbung, die übrigen Reaktionen verliefen negativ.

Tabelle 5.

Nachweisreaktionen der Gerbstoffe der Blätter und Stengel nach der Alkalischmelze.

Bromwasser (Katechine)	negativ
Gallussäure	negativ
Pyrogallol	negativ
Phloroglucin	negativ
Brenzkatechin	negativ
Resorcin	negativ

Die Reaktion mit Eisenchlorid war schwach grün.

FEHLINGSche Lösung wird reduziert. Diese Reaktion kann durch den Gerbstoff selbst oder eine begleitende Zuckerkomponente ausgelöst werden, ebenso können Brenzkatechin und Pyrogallol reduzierend wirken, jedoch unter diesen Bedingungen nicht Wein oder Citronensäure.

Die Charakterisierung des Zuckers gelang als *Phenylosazon*. Die Gerbstofflösung (0,5 g in 20 ml) wurde mit 20 ml Essigsäure kurz aufgeköcht und nach Zugabe von Phenylhydrazinhydrochlorid (0,5 g) und Natriumacetat (1,5 g) nochmals 30 min erhitzt. Der über Nacht auskrystallisierte Niederschlag wurde durch mehrmaliges Umlösen in Alkohol und Benzol gereinigt und fiel in langen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 208° C lag, an (Phenylglucosazons S. P. 210° C). Mit Sicherheit kann

angenommen werden, daß eine Hexose (Glucose, Fructose oder Mannose) im Weingerbstoff enthalten ist. Im Hydrolysat mit Schwefel- bzw. Salzsäure konnte auch Phenylglucosazon erhalten werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung von Gerbstoff in der Rebe und im Wein beschrieben. Sie beruht darauf, die gerbstoffhaltige Lösung mit Gelatine und Bleiessig zu behandeln und den dabei erhaltenen Niederschlag durch 10—15 min langes Abschleudern bei 2—3000 U/min zu gewinnen. Der Niederschlag wird mit einer 12,5%igen Phosphorsäurelösung und Wasser und einer 10%igen Natriumphosphat-Lösung behandelt, wodurch der Gerbstoff in Lösung geht. Durch Abfiltrieren vom unlöslichen Anteil des Niederschlages erhält man ein klares Filtrat, das nach Zugabe des Natriumwolframatreagens und einer 20%igen Natriumcarbonatlösung einen blauen Farbton liefert. Dieser stellt eine durch Reduktion eines W^{VI} zu W^V erhältliche Komplexverbindung dar, die stufenphotometrisch ausgewertet werden kann.

Literatur.

- ¹ LÖWENTHAL, J., u. C. NEUBAUER: Diese Z. **16**, 33 (1877); Ann. Oenol. **2**, 2 (1872). — ² FRESSENIUS, W., u. L. GRÜNHUT: Diese Z. **60**, 406 (1921). — ³ BRAEMER, S.: Bull. Soc. Histoire natur. Afrique N. Alger **1889**, 141. — ⁴ LABORDE, J.: Compt. rend. **146**, 1411 (1909). — ⁵ PROETER, H. R.: Vgl. diese Z. **13**, 326 (1874); BÖTTINGER, C.: Liebigs Ann. **256**, 341 (1890); BUCHNER, A.: Liebigs Ann. **53**, 75 (1847). — ⁶ PEYER, W.: Analyt. Praxis. Süddtsch. Apothekerzeitung 1934. — ⁷ SCHULTE, W. J.: Pharm. Weekblad **59**, 412 (1922). — ⁸ KOBERT, R.: Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **24**, 470 (1914). — ⁹ Sur les méthodes officielles d'analyses chimique des mouts et des vins. J. officiel Hellénique Nr. 125 (A) v. 17. 7. 1928. — ¹⁰ Österreichisches Lebensmittelbuch. Wien: J. Springer 1926. — ¹¹ BONIFAZI, G., u. B. CAPT: Schweizer Lebensmittelbuch. Bern: Zimmermann & Co. A.G. 1937. — ¹² DEKKER, J.: Die Gerbstoffe. Berlin: Gebr. Borntraeger 1913. — ¹³ MITCHELL, C. A.: Analyst **48**, 2 (1923); vgl. diese Z. **77**, 234 (1929). — ¹⁴ SUNTHANKAR, S. R., u. S. K. K. JATKAR: J. Indian Sci. **21** A, 189 (1938); ref. Z. Unters. Lebensmitt. **78**, 212 (1939). — ¹⁵ KRISHNA, S., u. N. RAHN: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 771 (1928); ref. Z. Unters. Lebensmitt. **62**, 532 (1931). — ¹⁶ ASTRUC, H., u. A. CASTEL: Annal. Falsificat. Fraudes **25**, 477 (1932); ref. Chem. Zbl. **1933** I, 520. — ¹⁷ FREUDENBERG, K.: in Handbuch der Pflanzenanalyse Bd. II, S. 359. Berlin: Springer 1933. — ¹⁸ MENAUL, P.: J. agricult. Res. **1923**, 257. — ¹⁹ DIEMAIR, W., u. H. SCHRÖDER: Z. Unters. Lebensmitt. **88**, 127 (1948).

Prof. Dr. Dr. W. DIEMAIR, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlichstr. 40.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt am Main.

Über eine Methode der Gerbstoffbestimmung in der Rebe und im Wein. II.

Das Schicksal des Gerbstoffes der Weinrebe während des Wachstums.

Von

W. DIEMAIR, H. JANECKE und G. KRIEGER.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 26. Mai 1951.)

Als Untersuchungsmaterial dienten Reben vom *Lohrberg* bei Frankfurt a. Main, auf dem Silvaner-, Gutedel- und Rieslingtrauben angepflanzt werden. Für sämtliche Untersuchungen (Blätter, Stengel usw.) wurden jeweils die gleichen Riesling-Stöcke herangezogen. Die Probeentnahme begann sehr früh. Anfang Mai war die Entwicklung bereits soweit vorangeschritten, daß Blätter und Stengel unterschieden werden konnten. Es zeigte sich aber bald ein starker Befall mit Blattgallmilben, dem ein



Abb. 1. Gerbstoffgehalt der Blätter. Alkohol-Äther-Auszüge (—) Wasser-Auszüge (-----).

solcher von *Peronospora* folgte. Bereits nach wenigen Tagen waren 50—75 % des Behanges betroffen. Viele Gescheine verdorrten in ihren Ansätzen und die Beeren nahmen ein blauschwarzes Aussehen an. Die oberen Zonen des Weinlaubes waren auch in Mitleidenschaft gezogen und hatten im August ein fast herbstliches Aussehen. Es setzte aber bald ein neues Nachwachsen ein. Es bildeten sich neue Gescheine, die noch Ende August zum Blühen kamen. Im Juni fügte ein Gewitter mit starkem Hagelschlag den Weinstöcken bedeutenden Schaden zu. Viele Gescheine wurden abgeschlagen und die Blätter zerrissen.

Das Untersuchungsmaterial wurde jeweils mit Alkohol-Äther (3 : 1), bzw. mit Wasser extrahiert, wobei die Ansätze unter häufigem Umschütteln 48 Std stehenblieben. Die Extrakte wurden durch schonendes

Einengen unter Luftausschluß bei 55° C vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtriert und auf 100 ml aufgefüllt. Hiervon wurden je 10 ml zur Untersuchung entnommen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen angegeben.

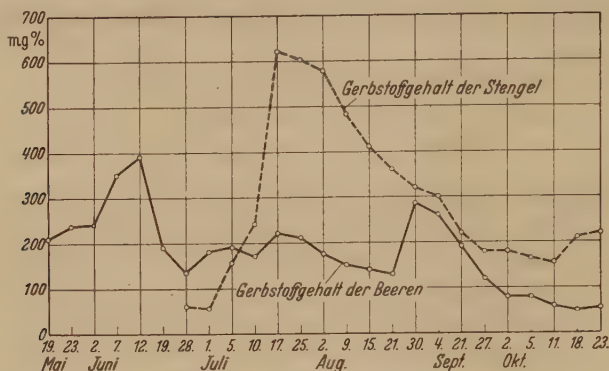


Abb. 2. Gerbstoffgehalt der Beeren (—) Gerbstoffgehalt der Stengel (-----).

Aus Tab. 1 geht hervor, daß der Gerbstoffgehalt vom 8. 5. an ansteigt. Die am 19. 6. entnommene Probe zeigt bei den Blättern einen Anstieg auf das 3fache, bei den Stengeln auf das 2fache und bei den Gescheinen dagegen eine Abnahme um fast die Hälfte gegenüber der vorhergehenden Untersuchung. Die Alkohol-Äther- und die Wasserextrakte verhielten sich ähnlich. Bei den durch Hagelschlag beschädigten Blättern trat eine erhebliche Zunahme des Gerbstoffes ein, die wahrscheinlich auf eine Aktivierung der Enzyme durch die Verletzung zurückgeführt werden muß. Die Stengel sind wesentlich widerstandsfähiger, so daß sich der

Tabelle 1. Der Gerbstoffgehalt in Blättern, Stengeln und Beeren.

Datum der Entnahme	Alkohol-Äther-Auszüge mg in Hundertteilen			Wasser-Auszüge mg in Hundertteilen		
	Blätter	Stengel	Beeren	Beeren Stengel	Blätter	Stengel
8. 5. 50	132	148			80	100
15. 5. 50	162	180			98	108
19. 5. 50	198	220	208		140	62
23. 5. 50	208	200	240		162	92
2. 6. 50	238	124	244		180	70
7. 6. 50	200	98	348		188	52
12. 6. 50	108	50	380		178	44
19. 6. 50	360	104	198		340	52
28. 6. 50	364	120	138	64	152	52
1. 7. 50	360	104	188	52	150	64

Hagelschlag nicht so stark auswirkte. Das Absinken der Gerbstoffwerte in den Gescheinen, entnommen am gleichen Tage, läßt sich auch auf die Verletzung zurückführen.

Der Gerbstoffgehalt der Traubenkerne wurde auch verfolgt. Er erreicht am 30. 8. seinen Höhepunkt und übertrifft denjenigen der Blätter um das 3fache. Wie erwartet, war der Gehalt in den Beeren ohne Kerne sehr gering, wie die zusammenfassenden Tab. 2 und 3 dartun (Abb. 4).

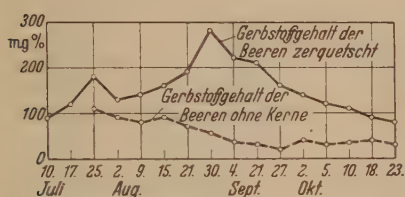


Abb. 3. Gerbstoffgehalt der Beeren zerquetscht (—) Gerbstoffgehalt der Beeren ohne Kerne (----).

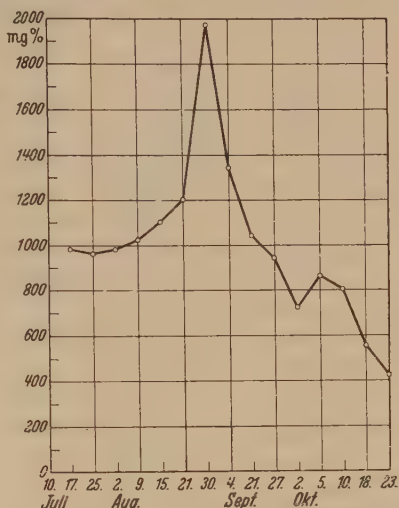


Abb. 4. Gerbstoffgehalt der Kerne.

Es fällt auf, daß die von der *Peronospora* zerstörten Beeren wenig Gerbstoff enthalten, und daß sich dieser laufend verringert. Auch die Reduktionswerte gegenüber FEHLINGScher Lösung nehmen ab.

Tabelle 2. Der Gerbstoffgehalt der Blätter, Stengel, Beeren und Traubenkerne.

Datum der Entnahme	Alkohol-Äther-Auszüge mg in Hundertteilen					
	Blätter	Stengel	Beeren		Beeren Stengel	Traubenkerne
			nicht zerquetscht	zerquetscht		
5. 7. 50	398	88	198		152	
10. 7. 50	438	210	168	92	240	
17. 7. 50	498	310	220	118	620	996
25. 7. 50	464	294	210	180	600	968
2. 8. 50	498	160	174	132	579	996
9. 7. 50	520	162	150	140	484	1020
15. 8. 50	550	180	140	160	410	1100
21. 8. 50	548	174	138	188	360	1200
30. 8. 50	438	230	284	280	320	1992
4. 9. 50	398	250	264	220	306	1340
21. 9. 50	540	264	198	210	220	1040
17. 9. 50	528	192	120	162	180	948
2. 10. 50	579	215	78	148	194	720
10. 10. 50	494	230	64	108	160	816
18. 10. 50	498	220	52	98	210	552
23. 10. 50	540	188	64	88	220	420

Tabelle 3. *Der Gerbstoffgehalt der Beeren ohne Kerne, der vertrockneten Beeren, Blätter und Stengel.*

Datum der Entnahme	Alkohol-Äther-Auszüge mg i. Hundertteilen		Wasser-Auszüge mg in Hundertteilen	
	Beeren ohne Kerne	vertrocknete Beeren	Blätter	Stengel
5. 7. 50			180	52
10. 7. 50			168	52
17. 7. 50	120		120	44
25. 5. 50	108		194	52
2. 8. 50	98	162	250	78
9. 8. 50	88	148	320	118
15. 8. 50	98	149	368	124
21. 8. 50	78	120	362	100
30. 8. 50	52	140	330	91
4. 9. 50	36	124	280	92
21. 9. 50	28	88	244	98
27. 9. 50	22	82	250	98
2. 10. 50	44	90	330	124
5. 10. 50	32	80	540	142
10. 10. 50	38	91	472	120
18. 10. 50	40	88	494	108
23. 10. 50	36	52	528	148

Tabelle 4. *Veränderungen des Gerbstoffwertes während der Gärung.*
(Lohrberger Hang 1950.)

Datum der Entnahme	25. 10. 50	1. 11. 50	11. 11. 50	15. 11. 50	9. 12. 50	6. 1. 51.
mg/l	460	216 426	206	206	194	190

Tabelle 5. *Veränderungen des Gerbstoffgehaltes im Jungwein 1950. (mg/l.)*

Bezeichnung		14. 12. 50	12. 1. 51
Domdechaney (Riesling)		128	120
Rauchloch	„	194	194
Weid	„	232	260
Hölle	„	220	244
Raaber	(Silvaner)	94	110
Gans	„	90	128
Langweiler	„	200	188
Neuberg	„	116	170

Die Lese erfolgte am 23. 10. 1950, gekeltert wurde am gleichen Tage. Der frische Most hatte einen Gerbstoffgehalt von 432 mg/l bei einem Mostgewicht von 72,2° Öchsle. Vergoren wurde in einem Halbstückfaß bei 13—15° C. Es wurden laufend Proben entnommen und dann der Gerbstoffgehalt bestimmt. Sehr bald erfolgte ein kräftiger Abbau bis zu einer gewissen Höhe, die sich dann bis zur Beendigung der Gärung nicht wesentlich veränderte. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß ein großer Teil der Gerbstoffe durch den Trub mit entfernt wird. Wird der Trub mit zur Untersuchung herangezogen, so wird der Gerbstoffwert des Mostes fast erreicht. So

Tabelle 6. Gerbstoffgehalt im Weißwein (mg/l).

Zeltinger Schwarzlay 1948	228	Zeller schwarzer Herrgott 1949	268
Trabener Rickelsberg	196	Arrasburger Schloßberg 1949	235
Graacher Himmelreich 1949	188	Zeller schwarze Katz	198
Trittenheimer Laurentiusberg	236	Briedeler Herzchen 1948	208
Clüsserather Bruderschaft 1948	304	Klottener Brauneberg	236
Bernkasteler Rosenberg 1948	240	Neefer Frauenberg 1949	178
Trittenheimer Sonnteil	248	Wiltinger Rosenberg 1949	164
Briedeler Nonnenberg	179	Buchrother Reizenkopf 1948	246
Neumagener Sonnenuhr 1949	180	Aßmannshäuser Spätrot	220
Burger Hahnenschrittchen	218	Dhroner Hofberg 1948	210
Trabener Königsberg 1948	248	Winzenheimer Rosenheck	320
Mesenicher Berg 1948	168	Ediger Feuerberg 1949	198
Winninger Röttgen 1949	174	Ellerer Kaplay	202
Trabener Würzgarten 1948	190	Okfener Bocksteiner 1948	240
Ürziger Schwarzlay	220	Müdener Flachlay 1949	182
Beilsteiner Schlossberg	216	Valwiger Schwarzenberg 1948	170
Piesporter Falkenberg 1948	164	Kinheimer Löwenberg	234
Erdener Kriebsley 1947	198	Aldegunder Palmlay 1948	186
Winninger Brückstück 1948	232	Cröver Niederberg 1949	243
Enkircher Monteneubel	202	Burger Schloßberg 1947	254
Brauneberger Riesling 1948	248	Treiser Greth	197
Reiler Falklay 1949	168	Wehlener Riesling 1948	164
Traubenwein, französisch	484	Kestener Herrenberg 1949	178
Deutsch. Schaumwein, Hickemeyer	252	Brennwein, hell	57
Traubenwein, französisch	236	Leinsweiler Sonnenberg 1949	142
Französischer Weißwein	256	Nitteler Leiterchen 1949	182
Wallertheimer Wiesberg 1949	174	Gabsheimer Berg	178
Lohrberger Hang 1949	162	Alzeyer Natur 1949	132
Französischer Weißwein	362	Liebfrauenmilch 1949	220
Französischer Weißwein	280	Mehringer Goldkupp 1949	200
Alzeyer 1950	128	Brennwein, hell	42
Alzeyer 1950	98	Französischer Traubenwein	434
Niersteiner Domthal 1949	188	Heimersheimer Kählig 1950	108
Liebfrauenmilch 1949	388	Heimersheimer Kählig 1950	192
Maikammerer Weißwein 1950	508	Heimersheimer Kählig 1950	89
Zilavka, Herzegowina	644	Herrweilerer Ottenthal 1950	178
Französischer Weißwein	506	Heimersheimer Krähberg 1950	132
Hybriden-Wein	57	Heimersheimer Krähberg 1950	262
Dienheimer Roßwiese	396	Deutscher Obstsekt, Rheinperle	608
Guntersblumer Riesling	114	Brennwein, hellgelb	68
Gau Bickelheimer 1948	80	Brennwein, blaßgelb	60
Udenheimer Goldberg	324	Schwarze Eul' 1948, Mosel	236
Winninger Sternberg	264	Trabener Schloßberg 1948	196
Kestener Herrenberg 1949	152	Enkircher Steffensberg 1949	226
Pündericher Marienburg 1948	324	Brennwein, hellgelb	71

wurden bei der am 1. 11. 1950 entnommenen Probe in der klaren, überstehenden Flüssigkeit 216 mg Gerbstoff in 100 ml, nach dem Aufrühren des Trubes 436 mg in 100 ml gefunden.

Eine Vergärung der Maische bei Zimmertemperatur ergab dieselben Werte.

Aus dem Weingut der Stadt Frankfurt a. M. in Hochheim a. M. stand uns eine Reihe von Jungweinen zur Verfügung, die noch nicht vollständig ausgegoren waren. Die Gärung war jedoch soweit fortgeschritten, daß vom Trub abgezogen werden konnte und der Jungwein klar und hell war. Die Weine wurden am 14. 12. 1950 und am 12. 1. 1951, kurz nach dem ersten Abstich, auf ihren Gerbstoffgehalt geprüft und, wie aus der Tab. 5 hervorgeht, veränderte sich der Gerbstoffgehalt im Jungwein innerhalb von einem Monat kaum.

Der Gerbstoffgehalt von Weinen verschiedener Herkunft.

Mit der beschriebenen Methode wurde noch eine größere Anzahl von Weinen der verschiedensten Provenienz untersucht, und zwar *Weiß-, Rot- und Dessertweine*.

Das reichhaltige Zahlenmaterial zeigt, daß *Weißweine* den geringsten Gerbstoffgehalt aufweisen, wobei die Werte der Inlandsweine niedriger liegen, als die der ausländischen. Besonders die *spanischen* und *französischen* Weißweine weisen einen verhältnismäßig hohen Gerbstoffgehalt auf.

Tabelle 7. Gerbstoffgehalt im Rotwein (mg/l).

Macon 1941, franz. Burgunder . . .	858	Französischer Rotwein	188
Roter Dessertwein, Italien . . .	864	Italienischer Rotwein	716
Groß Winternheimer 1949 . . .	348	Französischer Rotwein	450
Bertolli, ital. Rotwein	436	Italienischer Rotwein	864
Französischer Rotwein	944	Egri Bikavier 1946 Ungarn . . .	866
Malaga Morena, Spanien	620	Tokaj Szamonoini	278
Chianti Bertolli 1940	460	Italienischer Rotwein	396
Italienischer Rotwein	410	Italienischer Rotwein	538
Italienischer Rotwein	306	Rotwein, Beaujolais	492
Französischer Rotwein	940	Malaga, fine old, Spanien . . .	706
Roter Dessertwein	520	Rotwein, Burgunder	670
Beaujolais	450	Rotwein, Macon	823
Rotwein Sauternes	230	Italienischer Rotwein	348
Rotwein Bordeaux	216	Italienischer Rotwein	390
Haut Médoc	798	Chianti, Italien	502
Saint Emillion	872	Rotwein Sauternes	288
Marsala, Italien	996	Rotwein, Frankreich	910
Marsala, Italien	579	Chianti Bertolli	522
Marsala, Italien	396	Französischer Rotwein	842
Italienischer Rotwein	668	Französischer Rotwein	768
Italienischer Rotwein	648	Malaga, dunkel süß	596

Bei *Rotweinen* wurde der höchste Gehalt an Gerbstoffen festgestellt, wobei wieder die *französischen* Weine hervorstechen.

Die Gerbstoffwerte für *Dessertweine* zeigen, den Erwartungen entsprechend, große Schwankungen.

Tabelle 8. Gerbstoffgehalt im Dessertwein (mg/l).

Wermutgrundwein	408	Malaga, Dessertwein, Österreich .	156
Muskatwein goldig	216	Malvasier, Dessertwein, Griechenl.	336
Dessertwein, goldgelb	398	Dessertwein, Malaga	296
Muskateller, Östreich	100	Samos Holland	140
Dessertwein, weiß, Italien . . .	240	Dessertwein, goldgelb.	140
Dessertwein, goldgelb, Italien .	162	Malaga, französisch	190
Vermouth, rein	190	Wermutwein	160
Dessertwein, dunkelbraun . . .	724	Mistella Rosée, französisch . .	306
Malaga Nabarra, französisch . .	324	Tarragona, Spanien	358
Dessertwein, Malaga, Italien . .	348	Malaga, dunkel	620
Pomera, Frucht-Wermut	120	Mistella Muscaté, französisch .	436
Haut Sauternes 1946.	390	Dessertwein, goldgelb.	98
Muskateller, Dorado Dolce . . .	348	Wermutgrundwein	254
Vermouth, französisch	240	Wermutgrundwein	225
Vermouth, französisch	240	Bordeaux, weiß	398
Dry Sack Sherry, Spanien . . .	256	Bordeaux, weiß	396
Dessertwein, französisch	192	Deutscher Wermutwein, Brentani	540
Wermutwein, weiß	132	Wermutgrundwein, rotgold . . .	362
Wermutwein, weiß	140	Deutscher Wermutwein, Art Torino	324
Tarragona, weiß, Spanien . . .	180	Tokajer Ausbruch 1946, 4-buttig	396
Samos, Original, Griechenland .	178	Dessertwein, goldgelb, Griechenld.	100
Urcam, Quinquina Rouge,		Wermutwein, Montpellier	306
Apéritif	160	Dessertwein, Ungarn	476
Wermutgrundwein, französisch .	78	Dessertwein, rot, Ungarn	250
Dessertwein, Tarragona	516	Tokajer Ausbruch 1945, 5-buttig	388
Dessertwein, gelbbraun	100	Rotwein-Punsch-Konzentrat . .	280

Nach Abschluß der Dissertation von G. KRIEGER (Februar 1951), über die im wesentlichen in den vorstehenden Mitteilungen berichtet wird, erschien eine Arbeit von W. LANG (Die Pharmazie 6, 137 [1951]), in der über die quantitative Bestimmung von Gerbstoff referiert wird. Die hier beschriebene Mikromethode zur Bestimmung von Gerbstoff beruht auf einer colorimetrischen Bestimmung der Färbung von Gerbstoffen mit Phosphorwolframsäure, unterscheidet sich aber in der Anwendung der Reaktionslösungen und in der Art der Versuchsdurchführung.

Von dieser Arbeit haben wir erst nach der Drucklegung der eigenen erfahren, so daß eine vergleichsweise Nachprüfung noch nicht möglich war.

Prof. Dr. Dr. W. DIEMAIR, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlichstr. 40.

LEBENS LAUF

Am 28. August 1921 wurde ich als Sohn des Stadtoberinspektors Rudolf Krieger und seiner Ehefrau Ella, geb. Stahl-schmidt in Altena/Wf. geboren. Von 1928 bis 1932 besuchte ich dort die Volksschule, um dann Ostern 1932 in das Realgymnasium in Altena aufgenommen zu werden. An dieser Anstalt legte ich am 2. 3. 1940 die Reifeprüfung ab.

Mein Ausbildungsgang wurde unterbrochen durch meine Einberufung zum Arbeitsdienst und später zur Wehrmacht. Ich nahm an verschiedenen Feldzügen teil.

Durch Kommandierungen zum Wehrkreissanitätspark VI in Osnabrück und später zur Alten Apotheke Dr. Prein in Altena gelang es mir, meine Zeit als Apothekerpraktikant abzuleisten. Am 27. 7. 1945 bestand ich vor der Regierung in Arnshagen/Westf. die Pharmazeutische Vorprüfung.

Nach meiner Entlassung aus der Kriegsgefangenschaft im Februar 1946 begann ich mein Studium im Sommersemester 1946 an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main. Am 25. 3. 1949 legte ich hier das Pharmazeutische Staatsexamen ab.

Im Mai 1949 begann ich mit der vorliegenden Promotionsarbeit im Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt am Main bei Herrn Professor Dr. Dr. W. Diemair.

Seit dem 15. 11. 1950 bin ich als wissenschaftlicher Assistent am Pharmazeutischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main beschäftigt.

